



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11354169 A**(43) Date of publication of application: **24 . 12 . 99**

(51) Int. Cl.

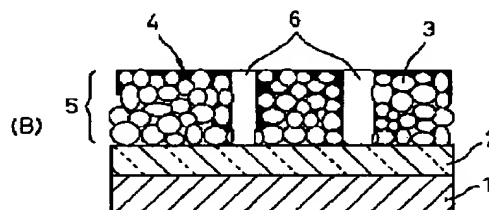
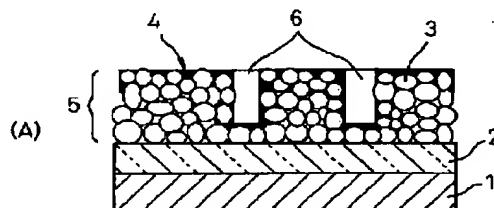
**H01M 14/00****C23C 14/08****H01L 31/04**(21) Application number: **10165840**(22) Date of filing: **01 . 06 . 98**(71) Applicant: **MINNESOTA MINING & MFG CO  
<3M>**(72) Inventor: **KOBAYASHI MITSUAKI  
HARADA TAKASHI  
KASAI NORIHIRO  
AYUKAWA HIROSHI**(54) **PHOTOCELL**

## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photocell with a cathode electrode of high quality capable of adsorbing a large molecule by a titanium oxide film as much as possible.

**SOLUTION:** A titanium oxide film 5 is composed to have at least one of pore 6 having 10-400 nm of diameter in a photocell provided with a cathode electrode having a transparent substrate 1, a transparent electrode 2 arranged on the substrate 1, the titanium oxide film 5 arranged on the electrode 2, and a sensitizer adsorbed in the titanium oxide film 5, so as to provide the photocell with the cathode electrode of high quality capable of adsorbing a large molecule by the titanium oxide film 5 as much as possible.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-354169

(43) 公開日 平成11年(1999)12月24日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 14/00

H 0 1 M 14/00

P

C 2 3 C 14/08

C 2 3 C 14/08

E

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

Z

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-165840

(22) 出願日 平成10年(1998)6月1日

(71) 出願人 590000422

ミネソタ マイニング アンド マニフ  
ァクチャリング カンパニー

アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000,  
セント ポール, スリーエム センター

(72) 発明者 小林 光明

神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友  
スリーエム株式会社内

(72) 発明者 原田 孝

神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友  
スリーエム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

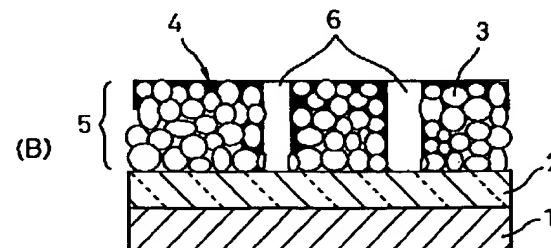
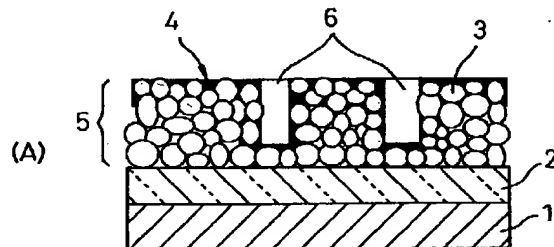
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電池

(57) 【要約】

【課題】 大きな分子をできるだけ多く酸化チタンの膜が吸着することができるカソード電極を高い品質をもって備えた光電池を提供すること。

【解決手段】 透明な基板と、前記基板上に配置された透明電極と、前記透明電極上に設けられた酸化チタンの膜と、前記酸化チタンの膜に吸着した増感剤とを有するカソード電極を備える光電池において、その酸化チタンの膜を、径10～400nmの空隙を少なくとも1個有しているように構成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明な基板と、前記基板上に配置された透明電極と、前記透明電極上に設けられた酸化チタンの膜と、前記酸化チタンの膜に吸着した増感剤とを有するカソード電極を備える光電池であって、前記酸化チタンの膜が、径10～400nmの空隙を少なくとも1個有していることを特徴とする光電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光電気化学反応を利用した光電池に関する。特に、本発明は、サブミクロンのオーダーで制御された微細な空隙（本願明細書では、「細孔」ともいう）を有する多孔性の透明な酸化チタン（一般に、「チタニア」とも呼ばれる）の膜がカソード電極の一部を構成している光電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】二酸化炭素による地球温暖化を防止するといった近年の環境保護の高まりから、非化石エネルギーを有効に利用することが注目されている。特に太陽光は、有力な非化石エネルギーの一つとして位置づけられている。このような太陽光のエネルギーが有効に利用されるために、通常、制御の比較的容易な電気エネルギーに変換される必要がある。太陽光を電気エネルギーに変換するデバイスとして、いわゆるシリコンの太陽電池が開発されている。また、一方で、例えば米国特許第5,350,664号明細書やネイチャー誌（Vol. 353, P. 737, 1991年）に開示されている光電池も、経済性の観点から、最近注目されている。この光電池は、光電気化学反応を利用したものであり、光の吸収の働きと電荷の流れとが一連になっている。

【0003】一般に、光電池には、コロイド状のアナターゼ型の酸化チタンの膜が、カソード電極を構成する材料として用いられている。カソード電極は、その典型例を断面で示す図1から理解されるように、酸化チタンの膜15を基板1上に透明導電膜2を介して設けられた構造になっている。一般に、このときの酸化チタンの膜15は、酸化チタンの超微粒子3を焼結させたものであり、多孔質となって大きな比表面積を有している。また、このような酸化チタンの膜15には、Heimer, T. A. 等によりInorg. Chem., Vol. 35, P. 5319, 1996年にも開示されるように、増感剤としての色素4が吸着して、可視光の吸収により励起された電子を酸化チタンへ注入し、光電流の増加が図られている。あるいは、V. Shklover等によるChem. Mater., Vol. 9, P. 430, 1997年に開示されているように、酸化チタンの膜へのクラックの発生を抑制するため、酸化チタンの膜の作製の際にポリエチレングリコールが水に分散されている。さらに、特開平8-99041号公報に開示されているように、ポリエチレングリコールが孔徑

の揃った多孔質の酸化チタンの膜を得るために用いられている。すなわち、光触媒としての酸化チタンの膜は、チタンアルコキシドの加水分解によって形成された酸化チタンのゾルをポリエチレングリコールと共に600～700℃の温度で加熱及び焼成して得られている。その結果、酸化チタンの膜は、ポリエチレングリコールの分子量及び添加量に応じて、所望の大きさ及び密度の空隙を有する多孔質の酸化チタンの膜になる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記米国特許第5,350,664号明細書に開示された酸化チタンの膜は、多孔質になって大きな比表面積を有しているからといって、必ずしも増感剤が酸化チタンの膜に吸着しているとは限らない。図1に示されているように、基板1上の多孔質の酸化チタンの膜15が非常に緻密な構造を有している場合、増感剤としての一般に大きい色素4は酸化チタンの膜15の表層部だけに吸着し、その膜の内部までは侵入しにくい。その結果、光電気化学反応に関与する増感剤の吸着量に限界が生じ、光電池の性能にも限界を与える。

【0005】一方、上述の特開平8-99041号公報を参照すると、多孔質の酸化チタンの膜は酸化チタンのゾルの加熱焼成により得ることできると開示されている。しかし、この酸化チタンのゾルの調製は、超微粒子のチタニアの水への懸濁及びチタンアルコキシドの加水分解等という種々の工程を必要とする。また、上記加熱焼成の温度は比較的高温の600～700℃であり、電極を構成する酸化チタンの膜以外の構成要素に熱的影響を与え、その品質を低下させるおそれがある。

【0006】そこで、本発明は、大きな分子をできるだけ多く酸化チタンの膜が吸着することができるカソード電極を高い品質をもって備えた光電池を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するためになされたもので、透明な基板と、前記基板上に配置された透明電極と、前記透明電極上に設けられた酸化チタンの膜と、前記酸化チタンの膜に吸着した増感剤とを有するカソード電極を備える光電池であって、前記酸化チタンの膜が、径10～400nmの空隙を少なくとも1個有していることを特徴とする光電池にある。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を添付の図面を参照しながら実施の形態に関して説明する。なお、以下において参照する図面中、同一又は相当の部分には同一の符号を付与するものとする。図2は、本発明の光電池の一実施形態を示した概略構成図である。基本的に、この光電池では、アノード電極とカソード電極とが間隔を置いて容器内に収容されている。容器内には、エチレンカーボネートとアセトニトリルとの混合溶媒に、テトラプロ

ビルアンモニウムアイオダイドとヨウ素が溶けた酸化還元性をもつ電解質が入っていて、アノード電極及びカソード電極と接している。アノード電極及びカソード電極は、それぞれ、透明なガラス基板上に支持されたITO（インジウム錫酸化物）の透明導電膜を有して構成されている。各電極の透明導電膜は、導線を介して負荷に接続されている。

【0009】カソード電極の透明導電膜上には、可視光に実質的に透明なアナターゼ型の酸化チタンの膜が、少なくとも1個の空隙を有するようにして設けられている。図3は、この酸化チタンの膜の2つの好ましい実施形態を示したものである。図3(A)を参照してこの酸化チタンの膜5を説明すると、この酸化チタンの膜の空隙6は、先に参照して説明した図1に示されるように多孔質であるが緻密な構造を有する従来の酸化チタンの膜のそれよりも大きくなっている。酸化チタンの膜5がこのように大きい空隙6を有していると、従来の酸化チタンの膜よりも、多くの増感剤を吸着させることができる。なお、図3において、参照番号1は基板、2は透明導電膜、3は酸化チタンの超微粒子、そして4は色素である。

【0010】好適には、この酸化チタンの膜に形成される空隙の径の大きさは、約10～400nm以下のサブミクロンのオーダーである。空隙の径の大きさが約10nmより小さいと、増感剤の色素分子よりも小さくなってしまい、酸化チタンの膜の内部への吸着ができなくなる。また、その空隙の径の大きさが約400nmより大きいと、可視光を散乱させてしまい、可視光を増感剤に到達せにくくなる。すなわち、後者の場合、可視光を吸収できずに光電気化学反応に寄与することができない増感剤が存在するようになる。

【0011】以上に記載のように構成された光電池のカソード電極に、可視光が図1の光電池に矢印で示されるように入射すると、従来の光電池より多くの増感剤が可視光を吸収する。このとき、増感剤は、酸化チタンの伝導帯の最低エネルギーより高いエネルギーを有する電子と、酸化チタンの価電子帯の最低エネルギーより低いエネルギーを有する正孔とを従来より多く生成する。それから、そのような電子は酸化チタンの膜へ注入され、また、正孔は電解質に注入される。本実施形態では、注入された電子及び正孔は、従来より多くなっている。したがって、図示の光電池の導線を通る電子の数、すなわち、光電池の電流量は従来のそれよりも増加する。

【0012】また、図3(B)に示されるように、酸化チタンの膜5の空隙6は、その膜を貫くスルーホール形状となっていることが好ましい。このようなスルーホールをもった酸化チタンの膜が複数積層されているとき、塗布された増感剤が空隙を通して各酸化チタン膜に浸入し易く、単一の酸化チタン膜に比べてさらに多くの酸化チタンに吸着される傾向にあると考えられるか

らである。この場合、光電池は、光電流量をスルーホールを有する酸化チタンの膜の数に応じてさらに増加させることができると考えられる。

【0013】上記した実施形態の酸化チタンの膜は、例えば透明電極が予め形成されたガラス基板上に以下に記載するようにして作製される。基本的に、酸化チタンの膜はチタンアルコキシドのアルコール溶液から作製する。このとき、アルコール溶液にはチタンアルコキシドの加水分解を抑制する反応抑制剤を加える。この反応抑制剤は、(i)モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、(ii)ホルムアミド、ジメチルアミド、アセチルアミド等のアミド類、(iii)アセチルアセトン等のジケトン類、又は、(iv)エチレングリコール、ジエチレングリコール等のグリコール類であることが好ましい。さらに、空隙を有する酸化チタンの膜を得るために、2000～20000の分子量を有するポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール等のポリエーテル類を上記の溶液に加えることが好ましい。

【0014】このように調製された溶液は、従来のように加水分解することなく、スピンコーティング法、ディップコーティング法又はスプレー法等のコーティング方法によって基板上にコーティングすることができる。この結果、作製工程の短縮化を図ることができる。それから、熱による基板の影響を抑制するために、基板をオーブンで従来よりも低い450℃以上600℃未満の温度で焼成するけれども、本発明者らは、このときでも、アナターゼ型の結晶構造を有する酸化チタンの膜を形成できることを見い出している。さらに、この場合も従来と同様に、溶液中においてポリエーテル類で占められている部分が、ポリエーテル類の焼失により空間を形成することも見い出した。その結果、上述のような低温のプロセスでも、ポリエーテル類の大きさにしたがった所望の空隙を有する酸化チタンの膜、好適にはサブミクロンのオーダーで制御された微細な空隙を有する酸化チタンの膜を得ることができることを見い出した。このようになされる酸化チタンの膜の作製は、電極を構成する酸化チタンの膜以外の構成要素に熱的影響を抑制し、その品質の向上を図ることができる。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例にしたがって説明するが、本発明はこれに限定されないことはいうまでもない。

#### 実施例1

##### 酸化チタンの膜の作製

まず、表面にITOの透明電極が設けられたガラス基板を用意した。つぎに、100ml（ミリリットル）のエタノールに15gのチタンテトライソプロポキシドを加え、さらに、反応抑制剤として5gのトリエタノールアミンを加えた。つぎに、このエタノール溶液に、分子量

2000のポリエチレングリコールを加えた。このとき、ポリエチレングリコールの添加量を0.5g、0.75g、そして1.0gに変更し、3種類のエタノール溶液を調製した。

【0016】つぎに、先に用意したガラス基板の上に各エタノール溶液を、従来のように加水分解することなく、スピンコーティング法で膜厚0.08 $\mu$ mで塗布した。それから、各エタノール溶液を塗布後のガラス基板をオープンに入れて、最終的には従来よりも低い450℃の低温でもって加熱及び焼成した。それぞれのガラス

10 基板上に酸化チタンの膜が形成された。  
【0017】つぎに、このようにして得られた各酸化チタンの膜に空隙（細孔）が形成されているか否かを走査型電子顕微鏡（SEM）で調べた。図4には、0.75gのポリエチレングリコールを加えて作製した酸化チタン膜の構造をSEMで観察した写真が示されている。この写真によれば、酸化チタン膜に空隙が形成されていることが分かる。また、原子間力顕微鏡（AFM）で空隙の大きさを測定すると、平均粒径が30nm程度の酸化チタン粒子からなる酸化チタンの膜に、平均細孔径60nmの空隙が形成されていることが確認された。さらに、図示されないが、ポリエチレングリコールの添加量が0.5g及び1.0gの場合も、空隙の大きさは上記とほぼ同じであることが確認された。さらにまた、同じく図示されないが、AFMによる断面の測定結果より、その空隙は酸化チタンの膜を貫通していることが分かった。

【0018】つぎに、添加したポリエチレングリコールの量（g）と細孔の表面占有率（%）との関係を調べると、図5に示されるように、細孔の表面占有率がポリエチレングリコールの量に比例していることが確認された。また、その結果、従来より低温の焼成プロセスであっても、ポリエチレングリコールの量に応じて、酸化チタンの膜に形成される空隙の数を制御することができることが分かった。

【0019】また、光透過特性も調べた。図6には、ガラス基板及び透明電極を介して単多孔質で透明な酸化チタンの膜を透過する光の透過スペクトルIが示されている。参考までに、300nmに吸収端を持ち可視光領域に透明なガラス（商品名：コーニング7059、コーニング社から商業的に入手可能）を通る光の透過スペクトルIIも示されている。これらの透過スペクトル図から理解されるように、450～650nmの波長領域で両者は若干異なる透過率を持っているものの、それ以外では実質的に同一な透過スペクトルを有している。したがって、酸化チタンの膜は、光学的に滑らかで、空隙での光の散乱を抑えることができることが確認された。

#### 実施例2

##### 酸化チタンの膜の作製

実施例1で使用したエタノール溶液に、分子量が200

0、6000又は20000のポリエチレングリコールを0.5g添加した以外は、実施例1と実質的に同様の方法で、酸化チタンの膜を作製した。

【0020】そして、得られた各酸化チタンの膜の空隙の有無をSEMで確認し、また、空隙の大きさをAFMで測定したところ、実施例1の場合と同様な結果が得られた。また、添加したポリエチレングリコールの分子量と空隙の大きさ（細孔径）を調べたところ、図7に示されるように、空隙の大きさがポリエチレングリコールの分子量に比例していることが確認された。その結果、従来より低温の焼成プロセスであっても、ポリエチレングリコールの分子量で酸化チタンの膜の上の空隙の大きさを制御することができることが分かった。

#### 実施例3

##### 光電池の作製

まず、アノード電極として使用するため、ITOの透明電極を予め設けられたガラス基板を用意した。また、カソード電極は、実施例1の酸化チタンの膜を、増感剤を含む溶液に浸漬して増感剤を吸着させて得た。このとき、増感剤としては、シス-（SCN）<sub>2</sub>-ビス（2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシレート）ルテニウム（II）で表されるルテニウム錯体を用い、溶媒としてはN,N-ジメチルホルムアミド（DMF）を用いた。

【0021】つぎに、酸化還元性の電解質を透明な容器に収容した。このとき、電解質としては、80容量%のエチレンカーボネート及び20容量%のアセトニトリルを混合した溶媒に、0.5モルのテトラプロピルアンモニウムアイオダイド及び0.04モルのヨウ素が溶けたものをを用いた。その後、アノード電極及びカソード電極を電解質を収容した容器の中に間隔をあけて配置し、その電解質に接触させた。アノード電極とカソード電極が対峙する隙間はおよそ40 $\mu$ mであり、その隙間に電解質が注入されることで、光電池が完成した。

【0022】このように得られた光電池の性能を光電流量を測定することで評価した。すなわち、得られた光電池に白熱電球を照射して、光電池内を流れる光電流量を測定した。図8には、従来のゾルゲル法で作製される緻密な多孔質酸化チタンの膜（上記した）を備えるカソード電極が光電池に用いられた場合の光電流に対しての光電流、すなわち、比電流の量がグラフで示されている。図示のグラフから理解されるように、比電流量は約2であった。その結果、酸化チタンの膜に形成される所望の空隙の存在及び大きさが、光電池の性能に非常に寄与することが分かった。

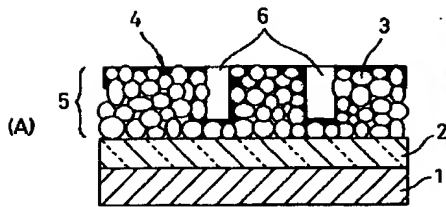
#### 実施例4

##### 多層酸化チタンの膜を有する光電池の作製

酸化チタンの膜が実施例3の場合よりも増感剤を多く吸着させるよう、実施例1に記載の操作を繰り返し、2層及び5層の酸化チタンの層からできた透明な酸化チタン

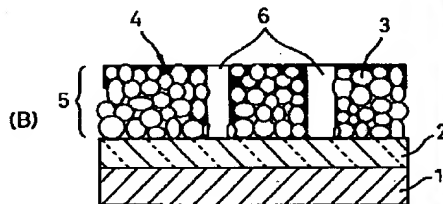
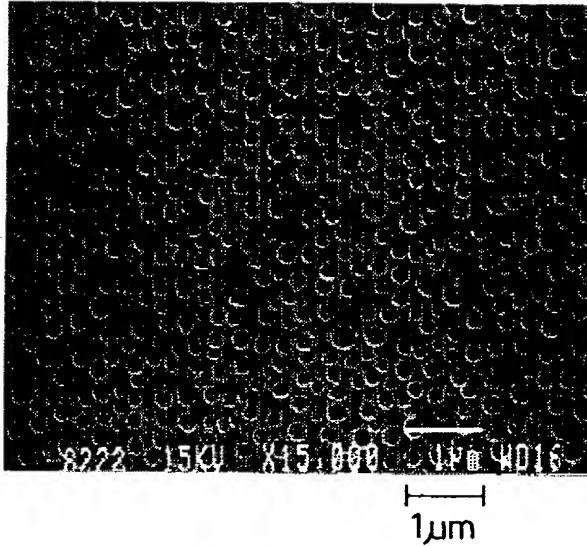


【図3】

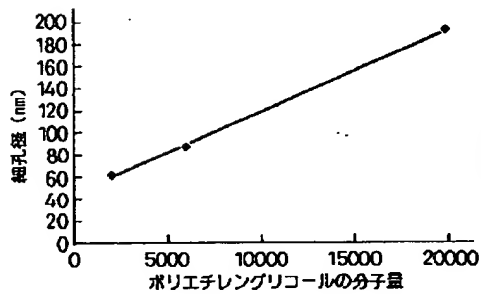


【図4】

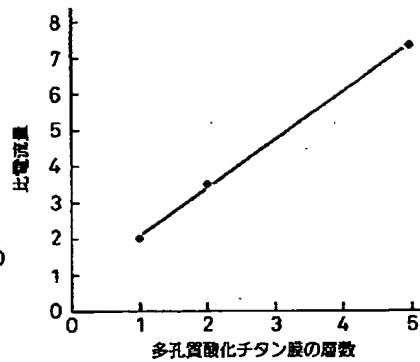
図面代用写真



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 笠井 紀宏  
神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友  
スリーエム株式会社内

(72)発明者 鮎川 洋  
神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友  
スリーエム株式会社内

CLIPPEDIMAGE= JP411354169A

PAT-NO: JP411354169A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11354169 A

TITLE: PHOTOCELL

PUBN-DATE: December 24, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KOBAYASHI, MITSUAKI	N/A
HARADA, TAKASHI	N/A
KASAI, NORIHIRO	N/A
AYUKAWA, HIROSHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MINNESOTA MINING & MFG CO <3M>	N/A

APPL-NO: JP10165840

APPL-DATE: June 1, 1998

INT-CL (IPC): H01M014/00;C23C014/08 ;H01L031/04

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photocell with a cathode electrode of high quality capable of adsorbing a large molecule by a titanium oxide film as much as possible.

SOLUTION: A titanium oxide film 5 is composed to have at least one of pore 6 having 10-400 nm of diameter in a photocell provided with a cathode electrode having a transparent substrate 1, a transparent electrode 2 arranged on the substrate 1, the titanium oxide film 5 arranged on the electrode 2, and a sensitizer adsorbed in the titanium oxide film 5, so as to provide the photocell with the cathode electrode of high quality capable of adsorbing a



large molecule by the titanium oxide film 5 as much as possible.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the photoelectric cell using the photoelectrochemical reaction. Especially this invention relates to the photoelectric cell with which the film of the porous transparent titanium oxide (generally called a "titania") which has the detailed opening (it is called "pore" on this application specifications) controlled by submicron order constitutes a part of cathode electrode.

[0002]

[Description of the Prior Art] From the rise of the environmental protection in recent years of preventing the global warming by the carbon dioxide, using non-fossil energy effectively attracts attention. Especially sunlight is positioned as one of the leading non-fossil energy. Since the energy of such sunlight is used effectively, it usually needs to be changed into the comparatively easy electrical energy of control. The so-called solar battery of silicon is developed as a device which changes sunlight into electrical energy. Moreover, the photoelectric cell which is one side, for example, is indicated by a U.S. Pat. No. 5,350,664 specification and Nature (737 or Vol.353 and P. 1991) also attracts attention from a viewpoint of economical efficiency recently. This photoelectric cell uses a photoelectrochemical reaction and work of the absorption of light and the flow of a charge have become a series.

[0003] Generally, the film of the anatase type titanium oxide of colloid is used for the photoelectric cell as a material which constitutes a cathode electrode. The cathode electrode has the structure where the film 15 of titanium oxide was formed through the transparent electric conduction film 2 on the substrate 1 so that I may be understood from drawing 1 which shows the example of a type in a cross section. Generally, the film 15 of the titanium oxide at this time makes the ultrafine particle 3 of titanium oxide sinter, serves as porosity, and has a big specific surface area. Moreover, the coloring matter 4 as a sensitizer adsorbs as indicated by Heimer, T.A., etc. also in 5319 or Inorg.Chem., Vol.35, and P. 1996, the electron excited by the visible absorption of light is poured in to titanium oxide, and the increase in a photocurrent is achieved by the film 15 of such titanium oxide. Or in order to suppress generating of the crack to the film of titanium oxide as indicated in 430 or Chem.Mater. [ by V.Shklover etc. ], Vol.9, and P. 1997, the polyethylene glycol is distributed by water in the case of production of the film of titanium oxide. Furthermore, it is used in order that a polyethylene glycol may obtain the film of the porous titanium oxide to which the aperture was equal as indicated by JP,8-99041,A. That is, in the sol of the titanium oxide formed of hydrolysis of a titanium alkoxide, at the temperature of 600-700 degrees C, it heats and calcinates and the film of the titanium oxide as a photocatalyst is obtained with the polyethylene glycol. Consequently, the film of titanium oxide turns into a film of the titanium oxide of the porosity which has a desired size and the opening of density according to the molecular weight and the addition of a polyethylene glycol.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The sensitizer is not necessarily sticking to the film of titanium oxide just because the film of the titanium oxide indicated by the above-mentioned U.S. Pat.

No. 5,350,664 specification becomes porosity and it has a big specific surface area. When it has structure with the very precise film 15 of the titanium oxide of the porosity on a substrate 1 as shown in drawing 1, generally it sticks to large coloring matter 4 as a sensitizer only at the surface section of the film 15 of titanium oxide, and is hard to invade up to the interior of the film. Consequently, a limitation arises in the amount of adsorption of a sensitizer which participates in a photoelectrochemical reaction, and a limitation is also given to the performance of a photoelectric cell.

[0005] On the other hand, if above-mentioned JP,8-99041,A is referred to, the film of porous titanium oxide is obtained by heating baking of the sol of titanium oxide, and if it can carry out things, it is indicated. However, manufacture of the sol of this titanium oxide needs the various processes of the suspension to the water of the titania of an ultrafine particle, hydrolysis of a titanium alkoxide, etc. Moreover, the temperature of the above-mentioned heating baking is comparatively hot 600-700 degrees C, has thermal influence on components other than the film of the titanium oxide which constitutes an electrode, and has a possibility of reducing the quality.

[0006] Then, this invention aims at offering the photoelectric cell equipped with the cathode electrode by which the film of titanium oxide can adsorb a big molecule as mostly as possible with high quality.

[0007]

[Means for Solving the Problem] It was made in order that this invention might solve the above-mentioned technical problem, and it is a photoelectric cell equipped with the cathode electrode which has the sensitizer which stuck to the transparent substrate, the transparent electrode arranged on the aforementioned substrate, the film of the titanium oxide prepared on the aforementioned transparent electrode, and the film of the aforementioned titanium oxide, and the film of the aforementioned titanium oxide is in the photoelectric cell characterized by to have at least one opening of 10-400nm of diameters.

[0008]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation is explained, referring to the drawing of appending of this invention. In addition, the same sign shall be given to a same or considerable portion among the drawing referred to below. Drawing 2 is the outline block diagram having shown 1 operation gestalt of the photoelectric cell of this invention. Fundamentally, in this photoelectric cell, an anode electrode and a cathode electrode keep an interval and are held in the container. In the container, the electrolyte with the oxidation reduction nature by which tetrapod propyl ammonium iodide and iodine melted into the mixed solvent of ethylene carbonate and an acetonitrile is contained, and it is in contact with the anode electrode and the cathode electrode. An anode electrode and a cathode electrode are ITO (indium stannic-acid ghost) supported on the transparent glass substrate, respectively. It has a transparent electric conduction film and is constituted. The transparent electric conduction film of each electrode is connected to the load through lead wire.

[0009] On the transparent electric conduction film of a cathode electrode, substantially, as the film of transparent anatase type titanium oxide has at least one opening, it is prepared at the light. Drawing 3 shows two desirable operation gestalten of the film of this titanium oxide. If the film 5 of this titanium oxide is explained with reference to drawing 3 (A), although the opening 6 of the film of this titanium oxide is porosity as shown in drawing 1 which referred to previously and was explained, it is larger than that of the film of conventional titanium oxide which has precise structure. If the film 5 of titanium oxide has the large opening 6 in this way, many sensitizers can be made to adsorb rather than the film of conventional titanium oxide. In addition, for a reference number 1, as for a transparent electric conduction film and 3, in drawing 3, a substrate and 2 are [ the ultrafine particle of titanium oxide and 4 ] coloring matter.

[0010] Suitably, the size of the path of the opening formed in the film of this titanium oxide is submicron order about 10-400nm or less. When the size of the path of an opening is smaller than about 10nm, it becomes smaller than the coloring matter molecule of a sensitizer, and adsorption to the interior of the film of titanium oxide becomes impossible. Moreover, if the size of the path of the opening is larger than about 400nm, the light will be scattered and it will become that it is hard to make the light reach a sensitizer. That is, in the case of the latter, the sensitizer which cannot contribute to a

photoelectrochemical reaction, without the light being unabsorbable comes to exist.

[0011] If incidence is carried out to the cathode electrode of the photoelectric cell constituted like the publication to the above as the light is shown to the photoelectric cell of drawing 1 by the arrow, many sensitizers will absorb the light from the conventional photoelectric cell. At this time, a sensitizer generates more electrons which have energy higher than the minimum energy of the conduction band of titanium oxide, and electron holes which have low energy rather than the minimum energy of the valence band of titanium oxide than before. And such an electron is poured in to the film of titanium oxide, and an electron hole is poured into an electrolyte. With this operation gestalt, the electron and electron hole which were poured in have increased conventionally. Therefore, the number of current of the electrons which pass along the lead wire of the photoelectric cell of illustration, i.e., the amount of a photoelectric cell, increases from conventional it.

[0012] Moreover, as shown in drawing 3 (B), as for the opening 6 of the film 5 of titanium oxide, it is desirable that it is the configuration of the through hole which pierces through the film. It is because the applied sensitizer is considered to be in the inclination to be easy to infiltrate into each titanium oxide film through an opening, and for further more much titanium oxide to be adsorbed compared with a single titanium oxide film when two or more laminatings of the film of titanium oxide with such a through hole are carried out. In this case, it is considered that a photoelectric cell can make a photoelectrical flow rate increase further according to the number of the films of the titanium oxide which has a through hole.

[0013] On the glass substrate with which the transparent electrode was formed beforehand, below, as the film of the titanium oxide of the above-mentioned operation gestalt is indicated, it is produced.

Fundamentally, the film of titanium oxide is produced from the alcoholic solution of a titanium alkoxide. At this time, the reaction inhibitor which suppresses hydrolysis of a titanium alkoxide is added to an alcoholic solution. As for this reaction inhibitor, it is desirable that they are glycols, such as diketones, such as amides, such as alcoholic amines, such as the (i) monoethanolamine, a diethanolamine, and a triethanolamine, the (ii) formamide, a dimethyl amide, and an acetyl amide, and an acetylacetone (iii), or (iv) ethylene glycol, and a diethylene glycol. Furthermore, in order to obtain the film of the titanium oxide which has an opening, it is desirable to add polyethers which have the molecular weight of 2000-20000, such as a polyethylene glycol and a polypropylene glycol, to the above-mentioned solution.

[0014] Thus, the prepared solution can be coated on a substrate by the coating methods, such as the spin coating method, the DIP coating method, or a spray method, without understanding an added water part like before. Consequently, shortening of a production process can be attained. And although a substrate is conventionally calcinated in oven at 450-degree-C or more low [ less than 600 degree-C ] temperature in order to suppress the influence of the substrate by heat, this invention persons have found out that the film of the titanium oxide which has the anatase type crystal structure can be formed also in this time.

Furthermore, it also found it as usual also in this case that the portion occupied by polyethers in the solution forms space by destruction by fire of polyethers. Consequently, it found out that the film of the titanium oxide which has the opening of the request according to the size of polyethers also in the process of the above low temperature, and the film of the titanium oxide which has the detailed opening suitably controlled by submicron order could be obtained. Production of the film of the titanium oxide made in this way can suppress thermal influence to components other than the film of the titanium oxide which constitutes an electrode, and can aim at improvement in the quality.

[0015]

[Example] this invention cannot be overemphasized by not being limited to this although this invention is hereafter explained according to an example.

The glass substrate with which the transparent electrode of ITO was prepared in production \*\*\*\* of the film of example 1 titanium oxide and the front face was prepared. Next, 15g titanium tetraisopropoxide was added to the ethanol of 100mL (milliliter), and the 5g triethanolamine was further added as an reaction inhibitor. Next, the polyethylene glycol of molecular weight 2000 was added to this ethanol solution. At this time, the addition of a polyethylene glycol was changed into 0.5g, 0.75g, and 1.0g, and

three kinds of ethanol solutions were prepared.

[0016] Next, each ethanol solution was applied by 0.08 micrometers of thickness by the spin coating method on the glass substrate prepared previously, without understanding an added water part like before. And it put into oven, and finally it had at the low temperature of 450 degrees C of lows conventionally, and the glass substrate after applying each ethanol solution was heated and calcinated. The film of titanium oxide was formed on each glass substrate.

[0017] The scanning electron microscope (SEM) investigated whether next the opening (pore) would be formed in the film of each titanium oxide obtained by doing in this way. The photograph which observed the structure of the titanium oxide film which added and produced the 0.75g polyethylene glycol by SEM is shown in drawing 4 . According to this photograph, it turns out that the opening is formed in a titanium oxide film. Moreover, when the size of an opening was measured with the atomic force microscope (AFM), it was checked that the opening of 60nm of average pore size is formed in the film of the titanium oxide which consists of a titanium oxide particle whose mean particle diameter is about 30nm. Furthermore, although not illustrated, when the additions of a polyethylene glycol were 0.5g and 1.0g, it was checked that the size of an opening is almost the same as the above. Although not similarly illustrated further again, the measurement result of the cross section by AFM showed that the opening had penetrated the film of titanium oxide.

[0018] When the amount (g) of the added polyethylene glycol and the relation with the surface pulse duty factor (%) of pore were investigated next, as shown in drawing 5 , it was checked that the surface pulse duty factor of pore is proportional to the amount of a polyethylene glycol. Moreover, even if it was a low-temperature baking process from the former as a result, it turns out that the number of the openings formed in the film of titanium oxide is controllable according to the amount of a polyethylene glycol.

[0019] Moreover, the light-transmission property was also investigated. The transparency spectrum I of the light which penetrates the film of transparent titanium oxide by single porosity through a glass substrate and a transparent electrode is shown in drawing 6 . the transparency spectrum II of the light which passes along glass (tradename: -- commercially available from Corning 7059 and Corning, Inc.) transparent to a light field with the absorption end by reference in 300nm is also shown Although both have different permeability a little in the 450-650nm wavelength field, by except [ it ], it has the same transparency spectrum substantially, so that I may be understood from these transparency spectrum views. Therefore, the film of titanium oxide was optically smooth and it was checked that dispersion of the light in an opening can be suppressed.

In the ethanol solution used in the production example 1 of the film of an example titanium dioxide, except that molecular weight added 0.5g of polyethylene glycols of 2000, 6000, or 20000, it is the same method as substantially as an example 1, and the film of titanium oxide was produced.

[0020] And when the existence of the opening of the film of each obtained titanium oxide was checked by SEM and the size of an opening was measured by AFM, the same result as the case of an example 1 was obtained. Moreover, when the molecular weight of a polyethylene glycol and the size (pore size) of an opening which were added were investigated, as shown in drawing 7 , it was checked that the size of an opening is proportional to the molecular weight of a polyethylene glycol. Consequently, before showed that the size of the absentminded spare time of the film of titanium oxide was controllable by molecular weight of a polyethylene glycol, even if it was a low-temperature baking process.

In order to use it as production \*\*\*\* of example 3 photoelectric cell, and an anode electrode, the glass substrate which was able to prepare the transparent electrode of ITO beforehand was prepared. Moreover, the cathode electrode was flooded with the solution containing a sensitizer in the film of the titanium oxide of an example 1, made the sensitizer adsorb and was obtained. At this time, N,N-dimethylformamide (DMF) was used as a solvent as a sensitizer using the ruthenium complex expressed with a SHISU-(SCN)2-screw (- bipyridyl -4 and 2 and 2'4'-dicarboxy rate) ruthenium (II).

[0021] Next, the electrolyte of oxidation reduction nature was held in the transparent container. At this time, that in which 0.5 mols tetrapod propyl ammonium iodide and 0.04-mol iodine melted into the solvent which mixed the ethylene carbonate of 80 capacity % and the acetonitrile of 20 capacity % as an

electrolyte was used. Then, the interval has been opened and arranged in the container which held the electrolyte for the anode electrode and the cathode electrode, and the electrolyte was made to contact. The crevice where an anode electrode and a cathode electrode confront each other is about 40 micrometers, and is that an electrolyte is poured into the crevice, and the photoelectric cell completed it. [0022] Thus, measuring a photoelectrical flow rate estimated the performance of the obtained photoelectric cell. That is, the incandescent lamp was irradiated at the obtained photoelectric cell, and the photoelectrical flow rate which flows photoelectrical Ikeuchi was measured. the photocurrent, i.e., the ratio, to a photocurrent when the cathode electrode which equips drawing 8 with the film (it described above) of the precise porosity titanium oxide produced by the conventional sol gel process is used for a photoelectric cell -- the amount of current is shown by the graph I am understood from the graph of illustration -- as -- a ratio -- the amount of current was about 2 Consequently, it turns out that the desired existence of an opening and the desired size which are formed in the film of titanium oxide contribute to the performance of a photoelectric cell very much.

Operation of a publication was repeated in the example 1 and the cathode electrode which has the film of the transparent titanium oxide made from two-layer and the five-layer layer of titanium oxide was produced so that a sensitizer might be made to adsorb mostly rather than the case where the film of the production titanium oxide of the photoelectric cell which has the film of example 4 multilayer titanium oxide is an example 3.

[0023] And the cathode electrode of the photoelectric cell of an example 3 was transposed to each of the cathode electrode produced by this example, and the same measurement as an example 1 was performed. in this example, it is shown in the graph of drawing 8 -- as -- the number of layers of the film of titanium oxide -- it is proportional -- a ratio -- it turns out that the amount of current is increasing Therefore, according to the increase in the number of layers of the film of titanium oxide, the amount to which the sensitizer which contributes to a photoelectrochemical reaction sticks also increased, and it became clear that the performance of a photoelectric cell improves.

[0024]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, the photoelectric cell equipped with the cathode electrode by which the film of titanium oxide can adsorb a big molecule as mostly as possible with high quality can be offered.

---

[Translation done.]

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**